

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-82533

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>®</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J	5/04	J GU		
	5/06	J GV		
	7/02	J KA		
		J KK		
		J KP		

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-229405	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)9月16日	(72)発明者	藤繩 貢 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72)発明者	塙越 功 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72)発明者	太田 共久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(74)代理人	弁理士 廣瀬 章

(54)【発明の名称】接着方法及び接着剤シート

(57)【要約】

【目的】 カチオン性熱重合開始剤を含む硬化型接着剤組成物による接着であって、接着温度を低くするため、脂環式エポキシ基を有する化合物を共に使用して、かつ、接着剤が保存中に硬化しないようにする。

【構成】 一方の接着面に、脂環式エポキシ化合物を含有してなる接着層を形成し、他の接着面にカチオン性熱重合開始剤を含む硬化型接着剤組成物の接着層を形成し、両接着面を対接して加熱加圧する。また、加熱により溶融する固形の非カチオン重合性物質層の一面にカチオン性熱重合開始剤を含有する硬化型接着剤組成物の接着層を形成し、他面に脂環式エポキシ化合物を含有してなる接着層を形成した接着剤シートにより接着する。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 一方の接着面に、脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤又は脂環式エポキシ樹脂の何れか又は両者を含有してなる接着層を形成し、他の接着面にカチオン性熱重合開始剤を含む硬化型接着剤組成物の接着層を形成し、両接着面を対接して加熱加圧することを特徴とする接着方法。

**【請求項 2】** 加熱により溶融する固体の非カチオン重合性物質層の一面にカチオン性熱重合開始剤を含有する硬化型接着剤組成物の接着層を形成し、他面に脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤又は脂環式エポキシ樹脂の何れか又は両者を含有してなる接着層を形成した接着剤シートを、両接着面間に挿入して、加熱加圧することを特徴とする接着方法。

**【請求項 3】** 加熱により溶融する固体の非カチオン重合性物質層の一面にカチオン性熱重合開始剤を含有する硬化型接着剤組成物の接着層を形成し、他面に脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤又は脂環式エポキシ樹脂の何れか又は両者を含有してなる接着層を形成した接着剤シート。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、カチオン性重合タイプの接着剤に関する有用な接着方法及びカチオン性重合タイプの接着剤シートに関するものである。

**【0002】**

**【從来の技術】** カチオン性重合開始剤を用いた硬化型組成物としては、紫外線硬化型樹脂組成物としてウレタン(メタ)アクリレートとアクリレートモノマーを含有する樹脂組成物や、エポキシ(メタ)アクリレートなどが知られている(特開昭57-1729195号公報、特開昭62-333651号公報参照)。熱硬化型樹脂組成物としては有機スルホニウム塩とエポキシ樹脂を用いた樹脂組成物が知られている(特開昭58-198532号公報参照)。また、脂環式エポキシ樹脂と、エポキシ基を有するシランカップリング剤と、カチオン性紫外線重合開始剤を含有する紫外線硬化型エポキシ樹脂組成物が知られている(特開昭2-113022号公報参照)。

**【0003】** 接着剤を加熱して接着させると、被接着体が熱的ダメージを受けやすい、例えば熱可塑性プラスチックであるとき、比較的低温(50~150°C)でかつ短時間(数分以内)で接着させなければならない。また接着剤に50°C以下の保存性を付与するためには、重合開始剤が潜在性をもつ必要がある。脂環式エポキシ樹脂を含有する接着剤は、このような目的に適している。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** ところが、脂環式エポキシ樹脂を含有する接着剤は、50°C以下においても硬

化反応が進行して、保存性に問題があった。本発明は、比較的低温度短時間で硬化できる脂環式エポキシ化合物を用いた接着剤について、保存性に劣るという欠点を解決する接着方法を提供することを目的とするものである。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、一方の接着面に、脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤又は脂環式エポキシ樹脂の何れか又は両者を含有してなる接着層を形成し、他の接着面にカチオン性熱重合開始剤を含有する硬化型接着剤組成物の接着層を形成し、両接着面を対接して加熱加圧することを特徴とする接着方法である。

**【0006】** すなわち、カチオン重合において、脂環式エポキシ基が他のエポキシ基よりも反応性に優れることを利用して、加熱接着時に、カチオン性熱重合開始剤を含む接着剤組成物と脂環式エポキシ基を含有する化合物とを一体化し硬化させるようにして保存性の問題を解決したものである。

**【0007】** 本発明で用いる脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤とは、一般式化1で示される化合物をいう。

**【化1】 R' Si (OR)<sub>3</sub> (1)**

(ただし、ORはアルコキシなどの無機官能基であり、R'は脂環式エポキシ基を有する有機官能基である。)このようなカップリング剤としては、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

**【0008】** シランカップリング剤の使用量は被接着体の接着面積に対してシランカップリング剤の最小被表面積から算出される必要最小量の0.1~10倍量が好ましく、1~5倍量がより好ましい。

**【0009】** 本発明で用いられる脂環式エポキシ樹脂とは、その分子中に脂環族基を有し、かつ、脂環族基の一部がエポキシ化されている化合物である。すなわち、シクロヘキセンオキシド基、トリシクロデセンオキシド基、シクロベンテンオキシド基などを有する化合物であり、具体的には、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4エポキシシクロヘキサンカーボキシレートなどが挙げられる。本発明では上記の物質を各々単独で、または2種以上混合して使用することが出来る。混合させないことで、保存性を有したまま、加熱接着時に有効に脂環式エポキシ基を反応させることによる反応性の向上による接着性の向上と、接着面にシランカップリング剤が直接接することによる、界面接着性の向上を得る接着方法を提供するものである。

**【0010】** 脂環式エポキシ樹脂と脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤とはそれ自身でも任意の割合で併用してもよい。被接着体が無機物のように接

着剤との親和性がよくないときには、脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤を単独で用いるか又はその量を多くする。

【0011】本発明で用いるカチオン性熱重合開始剤とは、150°C以下の加熱により活性化し、エポキシ樹脂、ポリビニルエーテル、ポリスチレンなどのカチオン重合性物質の存在下で、加熱によりカチオン重合を引き起こすことができるオニウム塩から選択される。このようなオニウム塩としては、p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩、p-メトキシカルボニルオキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩、p-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩、p-ヒドロキシフェニル-p-ニトロベンジルツメチルスルホニウム塩などが挙げられる。これらのオニウム塩は、必要に応じて溶解可能な各種溶媒に溶解して使用してもよく、配合量は、他の接着剤組成物100重量部に対して0.05~1.0重量部が適用可能であり1.5から5重量部が好ましい。塩であるために接着剤組成物中の不純物としても考えられるので、10重量部以上の適用は難しく、また10重量部以上では反応爆発を起こしやすいうことからも、10重量部以下での適用が好ましい。

【0012】本発明で用いる硬化型接着剤組成物とは、上記カチオン性熱重合開始剤とカチオン重合性物質として、エポキシ樹脂、ポリビニルエーテル、ポリスチレンなどを少なくとも1種含有するものである。

【0013】この他、硬化型接着剤組成物をフィルム状にするためや、粘着性を付与するために、OH基含有ポリマーや重量平均分子量3000以下の固体樹脂などを混合して用いることができる。OH基含有ポリマーとしては、ポリビニルアセタール、フェノキシ、ポリエチレンテレフタート、ポリウレタンなどがあり、重量平均分子量3000以下の固体樹脂としてはロジンやテルペングなどの天然物系樹脂や重合系樹脂、縮合系樹脂があり、これらの変性体や誘導体がある。また、必要により他の材料を混合してもよい。例えば、導電性接着とするときは、Au、Ni、Ag、Cu、W、はんだ、カーボンのような導電性粒子や、ガラス、セラミックス、プラスチックなどの非導電性の物質に、前記導電性物質を被覆などにより形成して導電性を付与した粒子を混合してもよい。

【0014】前記本発明方法では、あらかじめ被接着体が定まっていないときには適用できない。そこで、被接着体が定まっていないときには、加熱により溶融する固体の非カチオン重合性物質層の一面にカチオン性熱重合開始剤を含有する硬化型接着剤組成物の接着層を形成し、他面に脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤又は脂環式エポキシ樹脂の何れか又は両者を含有してなる接着層を形成した接着剤シートを、両接着面間に挿入して、加熱加圧する。加熱により溶融する固体の非カチオン重合性物質としては、ナイロン樹脂、オレフィ

ン系樹脂、エステル系樹脂、石油系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエーテル系樹脂などがある。固体の非カチオン重合性物質の溶融温度は、100°C以下で溶融する樹脂が選択される。

【0015】接着剤シート製造は、硬化型接着剤組成物、脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤又は脂環式エポキシ樹脂の何れか又は両者を含有してなるもの、非カチオン重合性物質それをフィルム状にして積層してもよく、硬化型接着剤フィルムの上に、揮発性のよい低沸点溶剤に上記樹脂を溶解して、塗布、乾燥してもよい。このとき用いる溶剤は、硬化型接着剤組成物を溶解しない溶剤が好ましい。また沸点は、150°C以下がよく、90°C以下が好ましい。このような溶剤としては、トルエン、tert-ブタノール、ヘキサンなどがある。ただし、樹脂によって溶解性が異なるため、使用する樹脂によって溶剤を使いわける必要がある。

【0016】

#### 【実施例】

##### 実施例1

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社商品名、を用いた）50部（重量部、以下同じ）、ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂（エピコート1001、油化シェルエポキシ株式会社商品名、を用いた）及びカチオン性熱重合開始剤（CP-66、旭電化株式会社商品名、を用いた）5部をトルエンに溶解し、5.0重量%の溶液とした。この溶液を、ライン巾100μm、ピッチ200μm、厚み35μmの銅回路を250本有するフレキシブル回路板（FPC）に塗布し、25°Cで送風乾燥した。全面に酸化インジウム（ITO）の薄層を設けた、表面抵抗3.0Ω/□、厚み0.5mmのポリカーボネート板に、脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤（A-186、日本ユニカー株式会社商品名、を用いた）をトルエンに溶解し10重量%溶液としたものを塗布後、25°Cで送風乾燥した。次に、FPCとポリカーボネート板それぞれの塗布面を向き合わせて、120°C、0.5MPaで20秒間加熱加圧した。

##### 【0017】実施例2

脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤に代えて脂環式エポキシ樹脂（ERL-4221、ユニオンカーバイド社商品名、を使用した）を用いたほかは実施例1と同様にした。

##### 【0018】実施例3

フッ素樹脂フィルム上に、実施例1と同じ硬化型接着剤組成物溶液を塗布し、その上に、トルエンに不溶であるナイロン（CM-8000、東レ株式会社商品名を使用した）のメタノール溶液を塗布し、50°Cで送風乾燥した。その上に、実施例1と同じシランカップリング剤A-186をトルエンに溶解し10重量%溶液としたものを塗布し、50°Cで送風乾燥した。フッ素樹脂フィルム

をはがし、得られたシートを、シランカップリング剤がポリカーボネート板側になるように、FPCとポリカーボネート板との間に置き、120°C、0.5 MPaで20秒間の加熱加圧した。

#### 【0019】実施例4

シランカップリング剤に代えて、脂環式エポキシ樹脂E RL-4221を用いたほかは実施例3と同様にした。

#### 【0020】比較例1

シランカップリング剤を用いないほかは、実施例1同様にした。

#### 【0021】比較例2

シランカップリング剤を、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(A-1100、日本ユニカ一株式会社商品名を使用した)に代えたほかは実施例1と同様にした。

#### 【0022】比較例3

シランカップリング剤を、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(Y-9030、日本ユニカ一株式会社商品名を使用した)に代えたほかは実施例1と同様にした。

#### 【0023】比較例4

ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂50部に代えて、ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂30部、脂環式エポキシ樹脂を20部とし、カップリング剤を用いないほかは実施例1と同様にした。

#### 【0024】実施例5

実施例1と同様であるが、加熱加圧を、50°C、60秒とした。

#### 【0025】実施例6

実施例1と同様であるが、加熱加圧を、100°C、30秒とした。

#### 【0026】実施例7

実施例1と同様であるが、加熱加圧を、150°C、10秒とした。

#### 【0027】実施例8

実施例1と同様であるが、硬化接着剤組成物中に導電性粒子として、粒径5~7 μmのNi粒子を2体積%含有させた。

【0028】各実施例比較例について、接着性を調べ、また、保存性を評価した。保存性は、50°Cの恒温層中に硬化型接着剤組成物を3日間放置後、硬化型接着剤組成物の状態を目視で評価した。接着性は、接着力をJ I

S-Z0237に準じて90度剥離法で測定し、評価した。測定装置は東洋ボールドウイン株式会社製テンションUTM-4(剥離速度50 mm/min、25°C)を使用した。その結果を表1に示す。

#### 【0029】

【表1】

項目	保存性	接着力(N/m)
実施例1	硬化せず	800
実施例2	硬化せず	780
実施例3	硬化せず	800
実施例4	硬化せず	810
比較例1	硬化せず	250
比較例2	硬化せず	200
比較例3	硬化せず	240
比較例4	硬化	760
実施例5	硬化せず	720
実施例6	硬化せず	760
実施例7	硬化せず	730
実施例8	硬化せず	720

【0030】表1から、脂環式エポキシ樹脂または、脂環式エポキシ基を有するシランカップリング剤を接着方法として用いた実施例1~8は、比較例1に比べて、接着力が著しく向上していることがわかる。また、脂環式エポキシ基とは異なる官能基をもつシランカップリング剤を使用した比較例2、3では、接着力の向上はみられなかった。さらに、硬化型接着剤組成物中に脂環式エポキシを混合した、比較例4の接着剤は接着力が大きいが、50°C、3日保存で接着剤組成物が硬化しており、保存性に劣っていることがわかる。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明により、比較的低温(50~150°C)でかつ短時間(数分以内)での接着が望まれる、例えば熱的ダメージを受けやすいプラスチックなどの接着において、接着性を著しく向上することが可能となり、これらプラスチック材料をガラスなどの代用として使用できる。